

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157020

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月 3 日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 B 33/152

識別記号

序内整理番号

A 7202-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-118254

(22)出願日 平成 5 年(1993) 5 月20日

(31)優先権主張番号 P 4 2 1 6 8 6 8. 6

(32)優先日 1992年 5 月22日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 592027469

ゾルファイ カタリスツ ゲゼルシャフト
ミット ベシュレンクテル ハフツング
SOLVAY CATALYSTS GE
SELLSCHAFT MIT BESC
HRANKTER HAFTUNG
ドイツ連邦共和国 ハノーヴァー 1 ハ
ンスーベックラーアレー 20

(72)発明者 ヘルムート デルレート

ドイツ連邦共和国 ニーンブルク アン
デア ヴェーゼル グローセ ドラーケン
ブルガー シュトラーセ 58

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 破壊強さを有する二酸化珪素含有のゾルーゲル粒子の製造法

(57)【要約】

【目的】 沈殿した充填剤を有する破壊強さを有する二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子の製造法。

【構成】 沈殿した充填剤を有する破壊強さを有する二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子の製造は、充填剤として高分散性物質を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属珪酸塩の水溶液と酸の水溶液とを合わせ、その際得られたヒドロゾルを水と混和不可能な液体中または空気中でヒドロゲル粒子へ移行し、ゾルーゲル法の他の処理工程によりヒドロゲル粒子を処理することによって、破壊強さを有する二酸化珪素含有のゾルーゲル粒子を製造するための方法において、アルカリ金属珪酸塩の溶液および／または酸の溶液の高分散性充填剤を添加することを特徴とする、破壊強さを有する二酸化珪素含有のゾルーゲル粒子の製造法。

【請求項2】 1～50nmの粒径を有する高分散性充填剤を添加する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 高分散性充填剤として、珪酸、アルミノ珪酸塩、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンの群からなる高分散性無機化合物を使用する、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 高分散性充填剤として高分散性珪酸を使用する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 得られたゾルーゲル粒子のマトリクスが二酸化珪素である、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 高分散性充填剤を、全固体含量に対して、1～85重量%の量で添加する、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 充填剤を、全固体含量に対して、25～80重量%の量で添加する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 ゾルーゲル粒子を球状粒子として得る、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 触媒または触媒担体として使用される請求項1から8までのいずれか1項記載の方法により得られたゾルーゲル粒子。

【請求項10】 イオン交換体、吸着剤または乾燥剤として使用される、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法により得られたゾルーゲル粒子。

【請求項11】 二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子において、高分散性充填剤を、全固体含量に対して、1～85重量%の量で含有する、二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、充填剤を含有し、かつ高い破壊強さを有する二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子を製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】二酸化珪素粒子は、広い範囲で、例えば触媒、触媒担体、吸着剤、乾燥剤またはイオン交換体として使用されている。この場合、前記使用目的の大部分のためには、高い破壊強さを有する粒子が必要とされて

いる。

【0003】球状の二酸化珪素粒子の製造は、常法によれば、自体公知のゾルーゲル法により行われている。前記の、例えばフランス共和国特許第1473240号明細書に記載された方法によれば、二酸化珪素ヒドロゾルは、アルカリ金属珪酸塩の水溶液と、酸の水溶液とを混合することによって製造される。得られたヒドロゾルは、液滴状の粒子に変えられ、引続き、この液滴は、水と混合不可能な液体または空気中でゲル化される。こうして引続き、もう1つの処理工程において、いわゆる塩基交換が実施され、この塩基交換の場合、水性媒体中の球状二酸化珪素ヒドロゲル粒子のアルカリ金属含量は、乾燥物質に対して、1重量%未満に減少される。引続き、粒子は、この後更に洗浄され、乾燥されかつ熱処理される。

【0004】僅かな充填剤量を二酸化珪素粒子中に導入することによって、該二酸化珪素粒子の耐水性および多孔性に影響を及ぼすことは、公知である。また、若干の使用目的の場合、二酸化珪素粒子中での、例えば酸化アルミニウム充填剤の存在は、望ましい。更に、安価な充填剤の混入によって二酸化珪素粒子の製造コストは、低下される。

【0005】二酸化珪素粒子の製造の際の充填剤の添加は、自体公知の方法で、アルカリ金属珪酸塩の水溶液および／または酸の水溶液への充填剤の混入によって行われ、この充填剤から、ヒドロゾルが混合によって得られる。今日まで、例えばカオリン、モントモリロナイト(Montmorillonit)、ベントナイト、ゼオライト、非晶質アルミノ珪酸、澱粉または木粉のような物質を、充填剤として使用した。

【0006】今日までに公知の方法は、僅かな充填剤量の沈殿によって、該二酸化珪素粒子の破壊強さを低下させるという大きな欠点がある。製造過程の間に破壊されたゾルーゲル粒子の高い割合は、該製造過程の処理コストを高価なものにする。また、破壊強さの欠落したゾルーゲル粒子は、記載された使用目的に、ほとんど適さない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、沈殿した充填剤を有する破壊強さを有する二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子の製造を可能にする方法を提供することであった。

【0008】

【課題を解決するための手段】ところで、沈殿した充填剤を有する破壊強さを有する二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子は、充填剤として高分散性物質を使用する場合に製造できることが見出された。

【0009】従って、本発明の対象は、アルカリ金属珪酸塩の水溶液と、酸の水溶液とを合わせ、水と混和不可能な液体中または空気中でその際得られたヒドロゾルを

ヒドロゲル粒子に移行し、ゾルーゲル法の他の処理工程によりヒドロゲル粒子を処理することによって、破壊強さを有する二酸化珪素含有のゾルーゲル粒子を製造するための方法であり、この方法は、アルカリ金属珪酸塩の溶液および／または酸の溶液の高分散性充填剤を添加することによって特徴付けられる。

【0010】ゾルーゲル法におけるアルカリ金属珪酸塩の水溶液としては、常法によれば、珪酸ナトリウム溶液が使用される。酸の水溶液としては、全ての一般にゾルーゲル法で常用の酸溶液、例えば H_2SO_4 水溶液または HCl 水溶液を使用してもよい。二酸化珪素の源並びに酸の源は、更に他の成分、例えばアルミニウム塩またはマグネシウム塩を添加してもよく、この結果、本発明の範囲内では、二酸化珪素を含有するゾルーゲル粒子には、異質のイオンを含有するゾルーゲル法により製造可能な珪酸塩、例えばアルミノ珪酸塩もあり、この場合、使用目的に応じて、添加成分の種類および量は、広い範囲で変動することができる。

【0011】ヒドロゲル粒子へのヒドロゾルの移行は、自体公知の方法により、空気中での空気トラップ法(Luftfaellmethode)によるかまたは水と混和不可能な液体中での油滴下法(Oeltropfmethode)により実施することができる。この場合、水と混和不可能な液体として、本発明の範囲内では、導入された粒子よりも特に重いまたは特に軽いゾルーゲル法で一般に慣用のフォルムオイル(Formöl)もある。常法によるフォルムオイルとしては、例えば鉱油、粗製石油または灯油が使用される。

【0012】ゾルーゲル法の他の自体公知の処理工程によれば、水性媒体中の本発明により製造されたヒドロゲル粒子のアルカリ金属含量を乾燥物質に対して1重量%未満に減少することによって、粒子は後処理される。引き続き、ヒドロゲル粒子は、乾燥および熱処理によって、自体公知の方法で、本発明によるゾルーゲル粒子に移行される。

【0013】有利に、本発明による方法の場合には、高分散性充填剤として、1~50nm、殊に1~20nmの粒径を有するものが使用される。

【0014】この場合、高分散性充填剤としては、殊に、珪酸、アルミノ珪酸、酸化アルミニウムまたは二酸化チタンの群からなる高分散性無機化合物が適当である。この種の高分散性生成物は、一般に公知であり、かつ市場により入手可能である。記載された高分散性充填剤は、炎、電弧またはプラズマの中での化合物の加水分解によってかまたは沈殿した湿式法を介して得られた前駆物質の粉碎によって製造される物質である。また、オルガノゲルの超臨界(superkritisch)乾燥によって取得されたアエロゲル(Aerogele)を使用してもよい。この種の炎、電弧またはプラズマ中で取得された高分散性珪酸の例は、就中、二酸化珪素を

基礎とするデグッサ社(Firma Degussa)のアエロジル(Aerosil)(登録商標)の名称で得られる生成物、殊にAerosil(登録商標)90、130、150、200、300、380、OX50、TT600、MOX80、MOX170、COK8、R202、R85、R812、R972、R974またはデグッサ社で得られる珪酸FK320、FK700、Sipemat(登録商標)22、Sipemat(登録商標)D17である。高分散性珪酸アルミニウムの例は、Aluminiumsilikat P820(デグッサ社)である。高分散性酸化アルミニウムの例は、Aluminiumoxid C(デグッサ社)、高分散性二酸化チタンの例は、Titandioxid P25(デグッサ社)である。

【0015】高分散性充填剤は、本発明による方法の場合、使用された溶液の全固体含量に対して、1~85重量%、有利に1~60重量%の量で添加される。

【0016】高分散性充填剤は、本発明による方法の場合、使用したアルカリ性 SiO_2 含有成分、例えば珪酸ナトリウム水溶液または使用した酸成分、例えば硫酸水溶液に添加することができる。勿論また、本発明による方法は、アルカリ性 SiO_2 含有アルカリ性成分並びに酸成分を高分散性充填剤が含有しているような程度に実施することができる。

【0017】高分散性充填剤の高い濃度が達成されなければならない場合には、充填剤で代替された成分は、より良好な混合のために、更に後処理する前に自体公知のボールミルで、粉碎することができる。全固体含量に対して50%を超える固体濃度は、アルカリ性成分と酸性成分とを一緒に混合してヒドロゾルにすることは、好ましくは、自体公知の二重混合ノズル中で実施される。この場合、有利に、螺旋状の入口で個々の成分の緊密な混合を達成させるために、螺旋状の入口を有する二重混合ノズルを使用する。この種の二重混合ノズルは、市場で入手可能である。

【0018】勿論また、高分散性充填剤とともに、更に別の非高分散性充填剤、例えばカオリン、モントモリロナイト、ベントナイト、沈降珪酸、酸化アルミニウム、ゼオライトまたは非晶質アルミノ珪酸塩は、本発明による方法において使用してもよい。また、自体公知の多孔質化剤、例えば澱粉または木粉を添加してもよい。この場合、使用された充填剤の全体量の高分散性充填剤の割合は、全充填剤含量に対して、1~85重量%、有利に25~80重量%でなければならない。

【0019】有利に、この方法は、球状のゾルーゲル粒子を得られるように実施される。このことは、酸の水溶液へのアルカリ金属珪酸塩の水溶液の組合せから得られたヒドロゾルを液滴状のヒドロゾル粒子に移行し、このヒドロゾル粒子は、次に、空気トラップ法により、30mの空気カラムを通過する落下の際にゲル化して球状粒

子になることによって達成することができる。油滴下法は、例えば、出発溶液を混合ノズルを介して、高い固体濃度の場合に、場合によっては、二重混合ノズルを介して合わせ、前記混合ノズルから細い流れにして沈殿円錐体を介してフォームオイル中に導入するように実施される。測定された自体公知の濃度限界の保持は、フォームオイル中に導入された液体射出流が分解して分離した液滴になる場合に初めて凝集する混合物が得られるようにする。

【0020】本発明による方法の利点は、驚異的に高い破壊強さを有する沈殿した充填剤を有する耐水性かつ多孔質のゾルーゲル粒子の製造である。本発明の方法における高分散性充填剤の使用が、製造された粒子の破壊強さの改善を生じることが、驚異的であり、かつ予想されることはできなかった。

【0021】本発明の範囲内で、本発明方法により製造された個々の球状ゾルーゲル粒子に関する高い破壊強さは、少なくとも1～2mmの球直径の場合に1kg、2～3mmの球直径の場合に4kg、3～4mmの球直径の場合に8kg、4～5mmの球直径の場合に9kgおよび5～6mmの球直径の場合に10kgの個別破壊強さである（ツヴィック社（Firma Zwick）の破裂圧測定装置を用いて測定した）。従って、高分散性充填剤の導入によって、ゾルーゲル粒子の破裂圧は、有利な方法で増大される。

【0022】本発明方法により製造されたゾルーゲル粒子のもう1つの利点は、傑出した破壊強さとともにその高い耐水性である。この場合、本発明の範囲内では、改

善された耐水性を有する粒子には、少なくとも70%の耐水性を有するようなゾルーゲル粒子がある。この場合、本発明方法により製造された球状のゾルーゲル粒子の耐水性は、球状ゾルーゲル粒子100個を、45°の角度で毎分20回転で回転する直径25cmの容器上で室温で10秒間、球状ゾルーゲル粒子100個の容積の5倍の水容積を用いて連続的に散布する標準試験方法により測定される。引続き、この粒子は乾燥され、かつ割れを有するかまたは分解してしまっている粒子の量が測定される。球状ゾルーゲル粒子の耐水性は、水との接触の際に破損させられていない粒子の重量%として表現される。

【0023】沈殿した高分散性充填剤を有する本発明により製造されたゾルーゲル粒子は、例えば触媒、触媒担体、吸着剤、乾燥剤またはイオン交換体として使用することができる。殊に、該ゾルーゲル粒子は、例えば化学的または石油化学的方法で使用されるような1つまたはそれ以上の触媒活性金属を含有する触媒のための担体材料として適当である。

【0024】

【実施例】例 1～6：沈殿した充填剤を有する破壊強さを有するゾルーゲル粒子の製造。

【0025】例 1：それぞれ別個に、第1表に記載された濃度を有する酸性溶液およびアルカリ性珪酸溶液を製造し、使用成分の形成のために、同様に第1表に記載された粥状物を添加した。

【0026】

【表1】

第1表 : 例1記載の使用溶液および使用成分の組成物

酸性溶液	SL	:	H_2SO_4	:	15.20重量%
			H_2O	:	84.80重量%
			d_{20}	:	1.106 g/m l
アエロジル(Aerosil)-凝状物	AM	:	Aerosil(登録商標)20	:	10.00重量%
			H_2O	:	90.00重量%
			d_{20}	:	1.055 g/m l
$\phi = V_{AM} : V_{SL} = 1.78$					
酸性成分	SK	:	H_2SO_4	:	5.63重量%
			Aerosil(登録商標)20	:	6.30重量%
			H_2O	:	88.07重量%
			d_{20}	:	1.071 g/m l
アルカリ性溶液	AL	:	Na_2O	:	5.88重量%
			SiO_2	:	19.11重量%
			H_2O	:	75.01重量%
			d_{20}	:	1.235 g/m l
SiO_2 -粥状物	MJ	:	SiO_2	:	21.40重量%
(ジェットミル中で均質にされた			H_2O	:	78.60重量%
SiO_2 球体サイラス(Cilas)			d_{20}	:	1.138 g/m l
$d_{50} = 3.8$ ミクロン)					
$\phi' = V_{MJ} : V_{AL} = 0.395$					
アルカリ性成分	AK	:	Na_2O	:	4.31重量%(SiO_2 -粥状物)
			SiO_2	:	5.71重量%
				:	14.01重量%(水ガラス)
			H_2O	:	75.97重量%
			d_{20}	:	1.209 g/m l

 d_{20} : 20℃での密度 ϕ もしくは ϕ' : 容量比

【0027】高分散性充填剤として、高分散性珪酸(Aerosil(登録商標)200;粒度約12nm)を使用した。

【0028】ゾルーゲル法により自体公知の混合ノズルを介して、酸性成分SKおよびアルカリ性成分AKを、9~11℃の間の温度で混合し、直ちに細い流れにしてフォルムオイル(鉱油)中に導入した。生じた混合物は、フォルムオイル中で液滴形で凝集した。粒子は、フォルムオイルのより少ない比重に基づき、下方に存在する排水(Schleusenwasser)中へ沈殿し、この排水によって搬送された。次に、ゾルーゲル法の自体公知の処理工程により、排水中での熟成過程並びに粒子のアルカリ金属含量を低下させるための塩基交換によって後加工を実施した。個々の処理工程、排水中での熟成、塩基交換および洗浄のより詳細な条件は、第2表に記載されている。引続き、処理生成物を、一様に180℃で5時間に亘って乾燥させ並びに2時間に亘って400℃で熱処理した。直径3.5~5mmの球体を生じ、その嵩重量、表面積、細孔容量および破裂圧は、第

3表に記載されている。

【0029】

第2表 : 例1記載の凝集物の後処理

沈殿 :	pH6.9
排水 :	11℃
還流時間 :	6h
熟成 :	8h(沈殿開始から熟成終了まで)
	16℃
塩基交換溶液 :	それぞれ0.5%の $(NH_4)_2SO_4$ 溶液
塩基交換 冷時 :	10h
	16℃
塩基交換 温時 :	12h
	25℃
洗浄(硫酸塩不含まで) :	30h
	25h

【0030】

【表2】

第3表 : 例1記載の処理生成物の性質

粒度	3.5 ~ 5.5 mm
乾燥した嵩重量 :	0.42 g / ml
熱処理した嵩重量 :	0.41 g / ml
破裂圧*** :	14 kg
細孔容量** :	1.01 ml / g
比表面積* :	334 m ² / g

* ハウル／デュムブゲン (H a u l / D u e m b g e n) により測定された

** 実際の密度および見かけ上の密度から計算された

*** ツヴィック社 (F a . Z w i c k) の破裂圧測定装置を用いて測定され、
25回の測定からの平均値

【0031】例 2～6 : 例2～6において、第4表に記載された組成物を有する使用溶液および使用成分を使用した。酸性成分SK中の高分散性充填剤のより高い含量に基づいて、前記組成物を、アエロジル[®]粥状物を用いてボールミル (D r a i s P M 5 0) 中で9℃で均質化した。引続き、酸性成分SKとアルカリ性溶液ALとを、9℃で螺旋状の入口を有する自体公知の二重混合ノズル (製造者: B e t e F o g N o z z l e I n c . , G r e e n f i e l d U S A) 中で互いに混合した。その他の処理工程を、既に例1に記載したのと同

様にして実施した。更に、第4表には、全固体含量に対する高分散性充填剤の量が記載されている。

【0032】処理生成物を、一様に180℃で4時間乾燥させ、引続き、4時間600℃で熱処理した。

【0033】個々の後処理工程は、第5表に記載されている。第6表には、得られた処理生成物の性質が記載されている。

【0034】

【表3】

第4表 : 例2～6記載の使用溶液および使用成分の組成物

例			2	3	4	5	6
酸性溶液 SL	H_2SO_4	重量%	27.00	27.00	6.00	96.00	96.00
	H_2O	重量%	73.00	73.00	4.00	4.00	4.00
	d_{20}	g/ml	1.197	1.197	1.841	1.841	1.841
アエロジル [®] 粥状物 AM	Aerosil [®] (γ - SiO_2) 200	重量%	10.00	10.00	10.00	10.00	15.00
	H_2O	重量%	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
	d_{20}	g/ml	1.054	1.054	1.054	1.054	1.081
$F = V_{AM} : V_{SL}$			6.452	6.452	53.452	83.018	94.515
酸性成分 SK	H_2SO_4	重量%	4.04	4.04	3.04	1.98	1.70
	Aerosil [®] (γ - SiO_2) 200	重量%	8.50	8.50	9.68	9.79	14.73
	H_2O	重量%	87.46	87.46	87.28	88.23	83.57
	d_{20}	g/ml	1.073	1.073	1.069	1.063	1.089
アルカリ性溶液 AL	Na_2O	重量%	5.00	5.00	4.80	4.80	6.00
	SiO_2	重量%	16.80	16.80	16.10	15.10	20.16
	H_2O	重量%	78.20	78.20	79.10	79.10	73.84
	d_{20}	g/ml	1.185	1.185	1.171	1.171	1.255
$F = V_{SK} : V_{AL}$			2.182	2.182	2.734	4.224	6.308
アエロジル含量	SiO_2	重量%	50	50	60	70	80
	SiO_2	重量%	50	50	40	30	20

【表4】

第5表 : 例2～6記載の凝集物の後処理

例		2	3	4	5	6
沈殿	pH	9.5	9.0	8.6	8.6	8.8
排水 (Schleusenwasser)	℃	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
還流時間	h	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
熟成	℃	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	h	12.0	4.0	4.0	4.0	4.0
塩基交換溶液 (NH ₄) ₂ SO ₄	%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
塩基交換 冷時	h	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	℃	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
塩基交換 温時	h	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	℃	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
洗浄 (硫酸塩不含まで)	h	25.0	25.0	18.0	13.0	12.0
	℃	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0

【0036】

【表5】

第6表 : 例2~6記載の処理生成物の性質

例		2	3	4	5	6
粒度		3.5-5.5	3.5-5.5	3.5-5.5	5.0	5.0
乾燥された比重量	g/ml	0.50	0.46	0.45	0.40	0.38
熱処理された比重量	g/ml	0.55	0.50	0.49	0.46	0.42
破裂圧***	kg	>20.0	15.5	16.0	17.2	10.8
細孔容量**	ml/g	0.69	0.78	0.80	0.80	0.98
非表面積*	m ² /g	494	183	272	260	247
平均細孔直径	Å	56	171	118	123	159

* ハウル／デュムプゲン (H a u l / D u e m b g e n) により測定された

** 実際の密度および見かけ上の密度から計算された

*** ツヴィック社 (F a . Z w i c k) の破裂圧測定装置を用いて測定され、

25回の測定からの平均値

【0037】例 7: オレフィンからアルコールに水化するための触媒に本発明によるゾルーゲル粒子を加工する

オレフィンからアルコールに水化するための触媒を製造するために、例1の記載により製造されたゾルーゲルを、触媒担体物質として使用した。このために、本発明により製造されたゾルーゲル粒子500mlを50ml

の量で、 H_3PO_4 30重量%、 H_2O 7.5重量%およびエタノール52.5重量%からなる溶液中に浸漬し、2時間放置した。引続き、この粒子を水切りし、かつ約180℃で12時間乾燥させた。粒子94.8%は、12.9kgの破裂圧を有する完全な球体として得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 カール ハイנטツ ブレツツ
ドイツ連邦共和国 ニーンブルク アン
デア ヴェーゼル ベルリナー リング
202